

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294209

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
G25D 7/00  
H01F 1/053

(21)Application number : 10-022845

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 19.01.1998

(72)Inventor : YAMASHITA MICHIO  
KITAGAWA AKIO  
WATANABE HIROSHI  
NISHIZAWA AKIRA

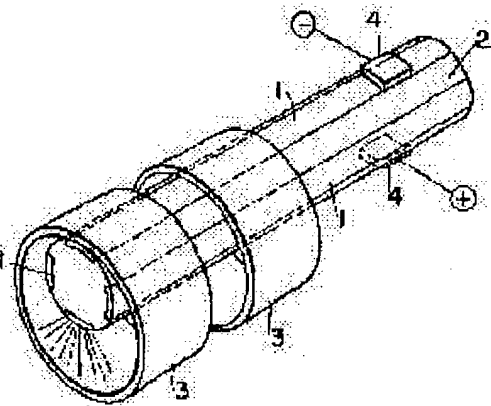
## (54) RESIN-MOLDED MAGNET

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the mechanical strength by carrying out metal Ni plating on a R-Fe-B bonded annular, thin plate, and discoidal magnets, using a specified plating bath.

SOLUTION: R-Fe-B magnetic material powder of required composition and property is injection-molded or rolled and compression-molded to provide a resin-molded annular, thin plate, and discoidal magnets having a thickness of 0.5 to 10 mm. After this magnet is cleaned with water, the magnet is impregnated with a solution of a compound such as acidic ammonium fluoride to which a surface active agent is added, thus carrying out surface activation.

Then, using a plating bath which is obtained by properly selecting nickel sulfate, sodium sulfate, magnesium sulfate, ammonium citrate, or sodium citrate, cobalt sulfate, and boric acid in accordance with the composition of a bonded magnet 3, Ni electroplating is carried out by using a nickel chip 1 for an anode plate. After cleaning with water, sealing is carried out and cleaning is properly carried out. Thus, a Ni plating layer having extremely high coating strength can be easily formed, and a bonded magnet having high corrosion resistance and high strength can be provided.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.02.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.11.1999  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3232037  
[Date of registration] 14.09.2001  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-19414  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.12.1999  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to amelioration of the R-Fe-B system plastic-molded-type magnet which consists of the shape of the plastic-molded-type magnet called the flexible magnet or plastic magnet of thin meat, especially a ring, and sheet metal, and one of disc-like configurations, makes nickel plating layer by the specific plating bath put on a plastic-molded-type magnet front face firmly, and, in addition to corrosion resistance, relates to the plastic-molded-type magnet which raised mechanical strengths, such as collapse reinforcement and shock resistance, remarkably.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, ferrite system magnetism material be long used for the plastic-molded-type magnet (henceforth a bond magnet) call a flexible magnet or a plastic magnet, in order to knead organic substance binders, such as magnetic material powder, and rubber, various resin, etc. and to fabricate them mechanically, as compared with the sintered ferrite magnet, sintering energy be unnecessary, and it be supposed dimensional accuracy that it be the the best for a miniaturization, lightweight-izing, and light-gage product and a complicated configuration product since fabricating be also unnecessary.

[0003] The product of the various applications which used the magnet is asked for high performance-ization with a miniaturization and lightweight-ization, and high performance-ization is attained from said ferrite system bond magnet from the isotropic bond magnet to the anisotropy bond magnet to the rare earth system bond magnet of high magnetism by the end of today.

[0004] What uses Sm-Co system magnetism material and R-Fe-B system magnetism material for a rare earth system bond magnet is known, and the R-Fe-B system bond magnet using the R-Fe-B system magnetism material to which a maximum energy product demonstrates the high magnetic properties of 50 or more MGOes attracts attention with the sintered magnet especially.

[0005] This R-Fe-B system magnetism material powder can be obtained by various processes, such as a method (JP,60-63304,A, JP,60-1190701,A) of dissolving / grinding which dissolves a necessary R-Fe-B system alloy, and is pulverized after casting, a direct reduction diffusion method (JP,59-219404,A, JP,60-77943,A) which obtains direct powder by calcium reduction, and a quenching alloying method which dissolves a necessary R-Fe-B system alloy, obtains a ribbon foil, and grinds and anneals this of a jet axle-pin rake.

[0006] Even if it used the magnetic material powder obtained by which process, the R-Fe-B system bond magnet had put the resin layer which there is a problem which is easy to rust since abundant \*\* is included, and becomes a front face from a presentation variously about the component phase which is very easy to oxidize to the presentation, and Fe by electropainting, the spray method, dip coating, the sinking-in method, etc. (for example, JP,1-166519,A, JP,1-245504,A). Moreover, the R-Fe-B system bond magnet (JP,1-105504,A) which performed surface preparation by the organometallic compound into the magnetic material powder before resin shaping beforehand, and planned oxidation resistance is also proposed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A R-Fe-B system bond magnet can be used more as the ring-like magnet of thin meat, or the minimum magnet of a complicated configuration, if it applies to motors for [ various ] precision small devices, such as optimal for example, the disk location sensor of information machines and equipment, the spindle motor and the cylinder motor for VTR cameras for the miniaturization of an application device, and lightweight-izing, and a capstan motor, since it is remarkable and highly efficient as compared with a ferrite system bond magnet.

[0008] That is, in the case of ring-like R-Fe-B system bond magnets for motors, such as a brushless motor and a stepping motor, thickness is made on the thin meat which is about 0.5-3mm, and contributes to the miniaturization of an application device, and lightweight-ization.

[0009] However, since an old R-Fe-B system bond magnet had the small mechanical strength, when they were magnetization and the handling at the time of the assembly of a motor, it had the problem which a crack and a chip tend to generate. Moreover, it was easy to damage with the stress received on the time of press fit of a shaft, or the occasion of magnetization, the centrifugal force by high-speed rotation, etc., and further, by resin paint, since paint film thickness became thick, there was a problem to which the magnetic gap in a magnetic circuit becomes large.

[0010] That is, the corrosion-resistant resin coat given to the R-Fe-B system bond magnet had comparatively low covering reinforcement, and what consists of presentation [ which ] needed to thicken film thickness, in order to prevent rusting in a cruel operating environment, and it needed to make it multilayers.

[0011] It was not enough to prevent the crack or chip at the time of handling of transportation, the assembly of a magnetic circuit, etc. although the mechanical strength of a R-Fe-B system bond magnet which has a resin coat improved slightly.

[0012] On the other hand, in order that a R-Fe-B system sintered magnet may raise that corrosion resistance, nickel plating is carried out on the front face, and this nickel plating showed the corrosion resistance which rusting was not seen but was excellent also in the cruel operating environment. As for the nickel plating approach to this sintered magnet, the electrolysis galvanizing method or the nonelectrolytic plating method was used.

[0013] Since a chloride will be included in a bath presentation so much even if this system bond magnet will not be able to dissolve since Bath pH is [ that bath temperature is 30 degrees C or more in a Watts bath typical, for example ] low although it is possible to apply nickel plating of this R-Fe-B system sintered magnet to a bond magnet, and it will not be able to galvanize, a light-gage ring-like product etc. will be destroyed immediately and it is able to galvanize barely for the product of the letter of an angle block, rusting is immediately carried out from the interior, and it is destroyed.

[0014] This invention aims at the corrosion resistance of the R-Fe-B system bond magnet which cannot form direct nickel plating in a front face conventionally, and offer of the R-Fe-B system bond magnet which raised mechanical strengths, such as collapse reinforcement of the magnet itself, and shock resistance, especially in view of the present condition that collapse reinforcement was inferior, with the corrosion resistance improvement in the shape of the shape of a ring, and sheet metal, and a disc-like bond magnet.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The R-Fe-B system bond magnet with which artificers consist of the shape of the shape of a ring, and sheet metal, and one of disc-like configurations, The result of having examined many things about surface treatment for the purpose of the corrosion resistance of the bond magnet of thin meat especially with low reinforcement, and improvement in a mechanical strength, By using specific nickel plating bath for the bond magnet for which metal plating was impossible by the erosion or rusting conventionally Metal nickel plating can be firmly put on necessary thickness, without carrying out rusting. an erosion -- This metal nickel plating layer serves as firm shell, carries out the knowledge of improving remarkably with several or more times as compared with that in which mechanical strengths, such as collapse reinforcement and shock resistance, prepared the conventional resin coat, and completes this invention.

[0016] So that artificers may perform nickel plating which shows the corrosion resistance which is a R-Fe-B system sintered magnet, and was excellent to this system bond magnet, if it explains in full detail By surface-activity--ization-processing before plating and electroplating by a new bath presentation and the

nickel plating approach, as a result of considering nickel plating bath presentation By could form nickel plating layer by easy and, very high covering reinforcement, and having put nickel plating on the front face of a R-Fe-B system bond magnet firmly As shown in an example, not to mention corrosion resistance improvement, mechanical strengths, such as collapse reinforcement, anti-\*\*\*\*, and shock resistance, improve also more than twice and several times, and the knowledge of high corrosion resistance and a high intensity bond magnet being obtained is carried out.

[0017] That is, this invention has nickel plating layer on the front face of the thin meat-like R-Fe-B system plastic-molded-type magnet with which thickness consists of the shape of the shape of a ring which is 0.5-10mm, and sheet metal, and disc-like either, and is a plastic-molded-type magnet whose collapse reinforcement is two or more [ 3kg //mm ].

[0018] In addition, although the bond magnet of this invention is characterized by collapse reinforcement being two or more [ 3kg //mm ], since this collapse reinforcement is sharply changed with a consistency, a configuration, etc. after shaping, it is based on the following measuring methods here.

[0019] a binder -- an epoxy resin -- 2wt(s)% -- it is the manufacture approach which adds, fabricates by press-forming pressure 5 ton/cm<sup>2</sup>, and carries out curing at 150 degrees C, and with a ring-like bond magnet, as 0.5-2kg /is shown in an example mm in 2 and nickel plating processing, when 3-30kg /of 2 and nickel plating thickness are [ mm ] 5-30 micrometers in the case of non-surface treatment, 5-20kg /is [ mm ] 2. Collapse measurement of a ring-like bond magnet on the strength is JIS. It is based on the bending test approach of a laminated tube with a bore [ of K6911 ] of 100mm or less.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The R-Fe-B system bond magnet by this invention The binder which makes an organic giant molecule a subject for a necessary presentation and the R-Fe-B system magnetism material powder of description, Heating kneading of the assistants, such as coupling material, is carried out. In a necessary configuration Injection molding or rolling, It presses. Surface activity-ization to a necessary configuration, nothing, and this After processing and rinsing, Electric nickel plating which used S land nickel for the anode plate is performed using specific nickel plating bath which consists of a presentation mentioned later, and it is obtained by carrying out the coat of the nickel plating of necessary thickness firmly through rinsing, rust-proofing sealing, and the process to wash.

[0021] Below, the raw material of a bond magnet and the manufacture approach are explained in full detail, and the nickel plating approach etc. is explained in full detail in a list.

The R-Fe-B system magnetism material powder used for the R-Fe-B system bond magnet by invention of R-Fe-B system magnetism material \*\*\*\* The method of dissolving / grinding which dissolves a necessary R-Fe-B system alloy, and is pulverized after casting, The direct reduction diffusion method which obtains direct powder by calcium reduction, the quenching alloying method which dissolves a necessary R-Fe-B system alloy, obtains a ribbon foil of a jet axle-pin rake, and grinds and anneals this, A necessary R-Fe-B system alloy is dissolved, and after carrying out disintegration of the gas atomizing method and necessary raw material metal which carry out disintegration of this and heat-treat it by gas atomization, it can obtain by various processes, such as the mechanical alloy method which impalpable-powder-izes and is heat-treated in mechanical alloying.

[0022] It can manufacture according to the process which dissolves the method raw material of dissolving / grinding, and carries out mechanical grinding after casting. As a start raw material Electrolytic iron, the ferroboration alloy with which B is contained and the remainder consists of impurities, such as Fe, and aluminum, Si, C, The RF dissolution of a rare earth metal or the raw material powder which blended Electrolysis Co further is carried out. It casts to water-cooled copper mold after that, and hydrogen absorption grinding is carried out, or coarse grinding is carried out by mechanical grinding usual [ , such as stamp mill attritor, ], and then the process pulverized with wet grinding using various solvents can be adopted as dry grinding lists, such as a ball mill and a jet mill.

[0023] Direct reduction diffusion method ferroboration powder, ferronickel powder, cobalt powder, iron powder, It selects according to the presentation of the raw material alloy powder which asks for the raw material powder which consists of at least one sort of metal powders and/or oxide powder which consist of rare earth oxide powder etc. The stoichiometric initial complement which the above-mentioned raw material powder takes Metal calcium or CaH<sub>2</sub> at reduction of the above-mentioned rare earth oxide powder carries out mixing 1.1 to 4.0 times (weight ratio). The powder which has the average grain size

whose coarse grinding is unnecessary 10-200 micrometers is obtained by heating at 900 degrees C - 1200 degrees C in an inert gas ambient atmosphere, throwing in the acquired resultant underwater, and removing a reaction by-product. Furthermore, it is also good to pulverize by performing dry grinding, such as a ball mill and a jet mill.

[0024] as the presentation acquired by for example, the method of dissolving / grinding, and the direct reduction diffusion method -- R (at least one sort of light rare earth, such as Nd and Pr, is preferably made into a subject however, the rare earth elements in which R contains Y --) or Nd and Pr etc. -- mixture is used -- eight atoms % - 30 atom % -- B-2 atom % - 28 atom % and Fe65 atom % - 84 atom % (what permuted a part of Fe by at least one sort in 8.0% or less of nickel of 50% or less of Co of Fe and Fe is included) are used as a principal component. The main phase by \*\*\*\*\* Impalpable powder with an average grain size of 0.3-80 micrometers which consists of a single crystal thru/or some crystal grain substantially is desirable.

[0025] Moreover, in order to raise coercive force, the R-Fe-B system magnetism material powder for bond magnets with high coercive force can be obtained by cracking the R-Fe-B system pulverizing powder 3 micrometers or less of a necessary presentation, after carrying out orientation shaping in a field, and cracking, after heat-treating at further 800-1100 degrees C. <BR> [0026] A quenching alloying method necessary R-Fe-B system alloy is dissolved, and after carrying out melt spin of a jet axle-pin rake, obtaining the ribbon foil of 20-micrometer thickness extent and pulverizing this, it makes with the powder which carries out annealing heat treatment and has a fine crystal grain 0.5 micrometers or less. Desirable presentations are eight to R30 atom %, 42 to Fe90 atom %, B-2 - 28 atom %, and below Co15 atom %. Moreover, it is also good to carry out the hotpress of the powder which has the fine crystal grain obtained from the above-mentioned ribbon foil, to obtain the bulk magnet which gave the anisotropy, to pulverize this, and to consider as the magnetic material powder for bond magnets.

[0027] An atomizing method necessary R-Fe-B system alloy is dissolved, from a thin nozzle, drop a molten metal, atomize with high-speed inert gas or a high-speed liquid, this is dried or annealing heat-treated after a comb division or grinding, and the R-Fe-B system magnetism material powder for bond magnets is obtained.

[0028] By grinding mechanical alloying necessary raw material powder in inert gas by the ball mill or dry type attritor, it is made amorphous, annealing heat treatment is carried out after that, and the R-Fe-B system magnetism material powder for bond magnets is obtained.

[0029] To furthermore, the raw material powder for R-Fe-B system bond magnets obtained and blended by the above-mentioned process for a raise in the coercive force of the bond magnet obtained, and corrosion-resistant improvement Below Cu3.5 atom %, below S2.5 atom %, and below Ti4.5 atom % Below Si15 atom %, below V9.5 atom %, and below Nb12.5 atom % Ta Below 10.5 atom %, below Cr8.5 atom %, and below Mo9.5 atom % Below W9.5 atom %, below Mn3.5 atom %, and below aluminum9.5 atom % Below Sb2.5 atom %, below germanium7 atom %, and below Sn3.5 atom % below Zr5.5 atom %, below Hf5.5 atom %, below calcium8.5 atom %, below Mg8.5 atom %, below Sr7.0 atom %, below Ba7.0 atom %, below Be7.0 atom %, and \*\* -- addition content of at least one sort can be carried out inside.

[0030] Various things can be adopted as the desirable embodiment binder and shaping approach binder of a bond magnet according to the various well-known shaping approaches, an organic high molecular compound with many functions, such as an easy thing of processing which has a large fluidity, thermosetting, and thermoplasticity, can be used, and it kneads at a 1 - 15wt% rate. For example, 6PA, 12PA, 6PA, PPS, PBT, EVA, etc. can use PVC, NBR, CPE, NR, high PARON, etc. for extrusion molding, a calendering roll, and rolling shaping, and an epoxy resin, DAP, phenol resin, etc. can be used for compression molding at injection molding. Moreover, well-known metal binders, such as solder, can be used if needed.

[0031] Coupling agents, such as lubricant, the resin and the binder of an inorganic filler which make shaping easy, a silane system, and a titanium system, etc. can be used for assistant \*\*\*\*\*.

[0032] Although many things are fabricated by the configuration according to a configuration application, the shape of a ring like Fig. 2 (a), the shape of sheet metal like this drawing (b), and disc-like [ like this drawing (c) ] are typical, and a thing with 0.5-10mm [ in the outer diameter of 5-100mm, the bore of 1-100mm, and thickness ] and a height of 1-100mm can be fabricated as a ring-like thing, for example.

[0033] There are the disk location sensor of information machines and equipment, a spindle motor, the cylinder motor for VTR cameras, a capstan motor, the motor for a drive of a wrist watch, the distributor of an automobile, a windshield wiper motor, a mirror motor, various precision meter, a brushless motor for small devices, a step motor, a deflecting yoke, an audio equipment, etc. in the main applications.

[0034] In order to form nickel plating in the front face of nickel plating bath and a plating approach R-Fe-B system bond magnet, it carries out at the process of washing -> surface activation -> electrical-and-electric-equipment nickel plating -> washing -> sealing -> washing.

[0035] Surface activity-ized processing surface activity-ized processing is the most important with a plating bath at the nickel plating process concerned, and even if it will be in the condition that nickel plating cannot be easily formed by this bond magnet by which activation is not carried out and forms membranes, its membranous degree of adhesion will be remarkably low. After washing of rinsing etc., further, it is immersed in the water solution containing optimum dose 0.01, for example, inhibitor agent, - 0.1wt% for 1 - 2 minutes, and a surface active agent is surface-activity--ization-processed ammonium hydrogenfluoride 0.5 - 2wt% or fluoric acid, fluorine compound 0.05 - 5wt%.

[0036] Since corrosion advanced with the water solution with which a R-Fe-B system bond magnet contains a chloride, nickel plating bath artificers needed the bath which does not contain a chlorine ion for nickel plating bath liquid, and since they tend to be influenced of a hydrogen ion, did the knowledge of performing nickel plating processing for Bath pH in the field of 5.4-6.8, and found out nickel plating bath containing the six following components.

[0037] A nickel sulfate (following presentation notation A), a sodium sulfate (following presentation notation B), magnesium sulfate (following presentation notation C), ammonium citrate or a sodium citrate (following presentation notation D), cobalt sulfate (following presentation notation E), a boric acid (following presentation notation F).

[0038] Although nickel plating bath of this invention selects the presentation ratio of the above-mentioned component suitably according to the presentation of a R-Fe-B system bond magnet, it has relation between B component (sodium sulfate) and C component (magnesium sulfate) called  $A=B+C$  by making A component (nickel sulfate) into 100 g/l - 150 g/l, and can give the new function mentioned later to nickel plating to a R-Fe-B system bond magnet by carrying out adjustable [ of the ratio of B+C ].

[0039] In relation called  $A=B+C$ , when there are few B components than C component, plating membraneous quality can make it detailed, and nickel plating film with few elasticity pinholes can be prepared and C component increases, the generation rate of plating becomes slow in a fixed current value, and the plating processing time becomes long. Conversely, although plating \*\*\*\* makes it big and rough and the probability of occurrence of a pinhole becomes high when there are more B components than C component, plating is attached and adhesion of \*\*\*\*\* [ surroundings nature and ] improves.

Therefore, nickel thickness can be thickened and a pinhole can be erased. As for the presentation ratio of B and C, in relation called especially  $A=B+C$ ,  $B:C=3-7:7-3$  are desirable.

[0040] D component is presentation range where A component has 20 - 25 optimal%, and F component of 1/[ 1/3 of this D component - ] 2 amount is suitable for it as an addition at the time of an initial make-up of electrolytic bath. E component is desirable in order to show the effectiveness that the amount of 1 - 5% of A component raises adhesion.

[0041] Aqueous ammonia performs pH adjustment, it is used in the 5.4 to pH6.8 range, and the bath temperature of an ordinary temperature condition is desirable. For example, in order to give gloss to a plating layer, according to a magnet application, various well-known additives can be suitably added to a plating bath, such as adding saccharin.

[0042] In invention of plating \*\*\*\*\*, it is desirable to use the S land nickel chip which contains S for a necessary current at an electrode in order [ although electric nickel plating is carried out ] for nickel component of the above-mentioned nickel plating bath to melt and to stabilize \*\*\*\*, a sink and for an anode plate using S or the nickel chip which contains Co component further using the plating bath which mentioned nickel plating above.

[0043] therefore -- nickel plating layer by this invention -- S component from an electrode -- 0.02 - 0.5wt% -- it contains -- having -- or -- further -- nickel plating bath component and/or Co component from a bond magnet presentation -- 0.05 - 5wt% -- it is characterized by containing.

[0044] in order that the anode plate nickel component of nickel plating bath may melt and S may stabilize

\*\*\*\* -- nickel plating layer -- more than 0.02wt% -- although it is necessary to contain, since corrosion resistance falls, the content exceeding 0.5wt% is not desirable.

[0045] content of Co -- the improvement in adhesion with the substrate of nickel plating layer -- effective -- this effectiveness -- obtaining -- more than 0.05wt% -- it is required, and a price goes up and is not desirable [ the content exceeding 5wt% ] while plating membraneous quality stiffens.

[0046] content of Fe -- the improvement in adhesion with the substrate of nickel plating layer -- effective -- this effectiveness -- obtaining -- more than 0.05wt% -- it is required, and the content exceeding 2wt% is not desirable in order that plating membraneous quality may stiffen.

[0047] Moreover, in nickel plating layer, Cu, Ti, Si, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, aluminum, Sb, germanium, Sn, Zr, Hf, calcium, Mg, Li, Na, calcium, Sr, Ba, Be, Zn, Au, Pt, Ag, P, B, O, N, C, H, etc. may contain as an impurity other than Above S, Co, and Fe.

[0048] According to a bond magnet configuration, an organ bath can be variously used for a plating bath tub, and when it is a ring-like bond magnet, barrel-plating processing is especially desirable.

[0049] Moreover, if the big difference to nickel plating bed depth put on an inside-and-outside peripheral surface in the case of a ring-like bond magnet arises, in order to invite a check and a crack with the stress by the coat of each peripheral surface, the barrel plating processing which needs to control nickel plating layer in necessary thickness, and mentions it later is desirable.

[0050] By energizing so that the electrode 1 which has always turned to the shaft 2 bottom with the electrode shoe 4 may turn into an anode plate, the electrode 1 by the side of the anode plate in the ring-like bond magnet 3 is eluted, and barrel plating processing can form nickel plating in magnet inner skin positively while it makes the shaft 2 which has arranged the electrode 1 at intervals of necessary on the periphery insert in in the ring-like bond magnet 3 and it rotates it, as shown in drawing 3.

[0051] It rinses after sealing nickel plating processing, and sealing is carried out by inorganic system rust-proofer processing of organic system rust-proofer processing, silicate, etc. For example, as shown in an example, it is good to be immersed in amine system rust-proofing liquid and the water solution containing a surfactant for 2 - 3 minutes, and to seal a pinhole. Rinsing, ultrasonic cleaning, etc. give the washing approach suitably after this sealing, and a process is completed.

[0052] Since desirable nickel plating condition bond magnet front face is a split face, 2 micrometers or more of nickel plating thickness are required, and it is 5 micrometers or more desirably. Moreover, although corrosion resistance and a mechanical strength improve so that nickel plating thickness becomes thick, if too not much thick, it is necessary to enlarge the gap in a magnetic circuit, and is not desirable, and in order to raise a price, 100 micrometers or less are desirable, and it is 30 micrometers or less desirably. For example, with a ring-like bond magnet, in the case of 1-2mm meat thickness, it can be made as 5-70-micrometer thickness at inner skin, and nickel plating can be made into 10-100-micrometer thickness at a peripheral face.

[0053] Although this invention is characterized by preparing nickel plating layer for improvement in corrosion resistance or a mechanical strength, further, corrosion resistance can be raised, or it is the purpose which raises fanciness, can be considered as the composite-plating configuration which prepared one or more layers of plating layers, such as Gloss nickel, Au, Ag, Cu, Sn, Zn, and Cr, on nickel plating layer, and can also omit the above-mentioned sealing.

[0054]

[Example]

The blended R-Fe-B-Co system alloy was dissolved so that it might become the presentation of example 1Nd12 atom %, Fe77 atom %, B6 atom %, and Co pentatomic %, the ribbon foil of 20-micrometer thickness extent was obtained, this was pulverized, annealing heat treatment (600 degree-Cx 1 hour) was carried out [ melt spin was carried out with the peripheral velocity of 35m/second, ] further, and the magnetic material powder for bond magnets which has a fine crystal grain 0.5 micrometers or less was manufactured.

[0055] To the obtained magnetic material powder, as a binder, an epoxy resin and 2wt%, as assistant \*\*, a silane coupling agent and 0.5wt% were mixed, and it kneaded, and dried, and the ring-like bond magnet with the outer-diameter 8x bore 6x thickness of 4mm, an outer-diameter 12.5x bore 10x thickness [ of 3.5mm ], and an outer-diameter 22x bore 20x thickness of 5mm was created by the compression-molding approach.



[0056] next, the following surface activity-ized processing liquid list -- nickel plating bath -- using -- the formation of rinsing -> surface activity -- nickel plating was performed at the process by this invention. of processing -> electrical-and-electric-equipment nickel plating -> rinsing -> sealing -> rinsing -> warm air desiccation.

[0057] surface activity-ized processing liquid -- ammonium hydrogenfluoride 0.5wt% -- it was a + inhibitor agent 0.2V% water solution, and immersion time amount was 1 - 2 minutes. nickel plating bath presentations were nickel-sulfate 100 g/l, sodium-sulfate 50 g/l, magnesium sulfate 50 g/l, ammonium citrate 25 g/l, cobalt sulfate 2 g/l, boric-acid 12 g/l, 20 degrees C of bath temperature, and pH6.6.

[0058] Plating conditions are barrel-plating processing and pole current density. 1 A/dm<sup>2</sup> and plating time amount were 3.5 hours. Sealing was immersed in amine system water-solution rust-proofing liquid for 2 - 3 minutes.

[0059] In the result of having performed component analysis of formed nickel plating layer by this invention, as shown in the graph of the analyzer of drawing 4, content of S, Co, and Fe is accepted.

[0060] The following corrosion resistance test was performed to 100 things of an outer-diameter 22x bore 20x thickness the dimension of 5mm among the obtained ring-like bond magnets with nickel plating, and the corrosion resistance of nickel plating layer and adhesion were investigated. In addition, nickel plating bed depths were inner skin: 15-25micrometer and peripheral face: 40-50micrometer. A test result is shown in Table 1.

[0061] Configuration collapse, a crack, etc. generated the thing using the Watts bath conventionally when nickel plating was performed in total, it destroyed at a time 100 ring-like bond magnets of each dimension obtained in the example 1 using the conventional Watts bath of the conventional example following, and plating was impossible.

[0062] The conventional Watts baths were nickel-sulfate 300 g/l, nickel chloride 60 g/l, and a 30g [ /l. ] boric acid, and 50 degrees C of bath temperature, a bath pH 4.8, and barrel-plating time amount was [ the cathode current density of plating conditions ] 1 A/dm<sup>2</sup> for 2 hours.

[0063]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-294209

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 F 1/08

H 0 1 F 1/08

A

C 2 5 D 7/00

C 2 5 D 7/00

K

H 0 1 F 1/053

H 0 1 F 1/04

H

審査請求 有 請求項の数1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-22845

(62) 分割の表示

特願平2-205717の分割

(22) 出願日

平成2年(1990)8月1日

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 山下 三千雄

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 北川 晃朗

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 渡辺 寛

東京都新宿区市谷本村町2番11号 日本表

面化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

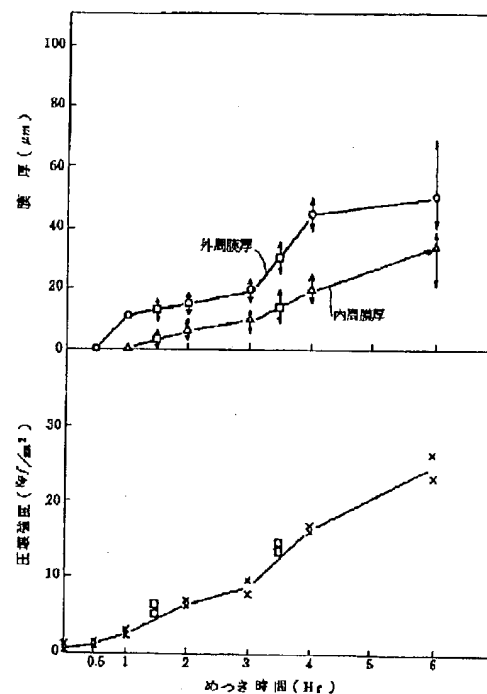
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂成型磁石

(57) 【要約】

【課題】 従来、表面に直接Niめっきを形成することが不可能であったR-Fe-B系ボンド磁石の耐食性の向上とともに、磁石自体の圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度を向上させたリング状、薄板状、円板状のR-Fe-B系ボンド磁石の提供。

【解決手段】 リング状、薄板状、円板状のいずれかの形状からなるR-Fe-B系ボンド磁石に、めっき前に表面活性化処理し、新規な浴組成とNiめっき方法にて電気めっきすることにより、容易にかつ極めて高い被着強度でNiめっき層を形成でき、R-Fe-B系ボンド磁石の表面にNiめっきを強固に被着したことにより、耐食性の向上は勿論のこと、圧壊強度、抗折力、耐衝撃性等の機械的強度が2倍以上、数倍も向上し、高耐食性、高強度ボンド磁石が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが0.5～10mmのリング状、薄板状、円板状のいずれかからなる薄肉状R-Fe-B系樹脂成型磁石の表面にNiめっき層を有し、圧壊強度が3kg/mm<sup>2</sup>以上である樹脂成型磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、薄肉のゴム磁石あるいはプラスチック磁石と称される樹脂成型磁石、特にリング状、薄板状、円板状のいずれかの形状からなるR-Fe-B系樹脂成型磁石の改良に係り、樹脂成型磁石表面に特定のめっき浴によるNiめっき層を強固に被着させて、耐食性に加え、圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度を著しく向上させた樹脂成型磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、ゴム磁石あるいはプラスチック磁石とよばれる樹脂成型磁石（以下ボンド磁石という）には、長らくフェライト系磁性材が使用され、磁性材粉とゴム、各種樹脂などの有機物バインダー等を混練して機械的に成形するため、焼結フェライト磁石と比較して、焼結エネルギーが不要で寸法精度がよく二次加工も不要なことから、小型化、軽量化、薄肉製品、複雑形状製品に最適であるとされていた。

【0003】今日では、磁石を使用した各種用途の製品には、小型化、軽量化とともに高性能化が求められており、等方性ボンド磁石から異方性ボンド磁石へ、前記フェライト系ボンド磁石からより高磁力の希土類系ボンド磁石へと高性能化が図られている。

【0004】希土類系ボンド磁石には、Sm-Co系磁性材とR-Fe-B系磁性材を用いるものが知られ、特に、焼結磁石では最大エネルギー積が50MGOe以上の高磁気特性を発揮するR-Fe-B系磁性材を用いるR-Fe-B系ボンド磁石が注目されている。

【0005】このR-Fe-B系磁性材粉は、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鋳造後に粉砕する溶解・粉砕法（特開昭60-63304号、特開昭60-1190701号）、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法（特開昭59-219404号、特開昭60-77943号）、所要のR-Fe-B系合金を溶解しジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉砕・焼鈍する急冷合金法等の各種製法で得ることができる。

【0006】いずれの製法で得られた磁性材粉を用いても、R-Fe-B系ボンド磁石は、その組成に極めて酸化しやすい成分相及びFeを多量に含むため錆びやすい問題があり、表面に種々組成からなる樹脂層を電着塗装、スプレー法、浸漬法、含浸法等で被着していた（例えば、特開平1-166519号、特開平1-245504号）。また、樹脂成形前の磁性材粉に予め有機金属化合物による表面処理を行い耐酸化性を図ったR-Fe

-B系ボンド磁石（特開平1-105504号）も提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】R-Fe-B系ボンド磁石は、フェライト系ボンド磁石と比較して著しく高性能であるため、適用機器の小型化、軽量化に最適であり、例えば情報機器のディスク位置センサ、スピンドルモーター、VTRカメラ用のシリングモーター、キャプスタンモーター等の各種精密小型機器用のモーターに適用すれば、より薄肉のリング状磁石、あるいは複雑形状の極小磁石とすることができる。

【0008】すなわち、ブラシレスモーター、ステッピングモーター等のモーター用リング状R-Fe-B系ボンド磁石の場合、厚みが0.5～3mm程度の薄肉にでき、適用機器の小型化、軽量化に寄与する。

【0009】しかし、これまでのR-Fe-B系ボンド磁石は機械的強度が小さいため、着磁、モーターの組立時のハンドリングの際に割れや欠けが発生しやすい問題があった。また、シャフトの圧入時や着磁の際に受けた応力や、高速回転による遠心力などで破損し易く、さらに樹脂塗装では塗膜厚さが厚くなるため磁気回路内の磁気ギャップが大きくなる問題があった。

【0010】すなわち、R-Fe-B系ボンド磁石に施されていた耐食性樹脂被膜は、いずれの組成からなるものも被着強度が比較的低く、苛酷な使用環境での発錆を防止するためには膜厚みを厚くしたり、多層膜とする必要があった。

【0011】樹脂被膜を有するR-Fe-B系ボンド磁石の機械的強度は僅かに向上するが、輸送や磁気回路の組立てなどのハンドリング時の割れや欠けを防止するには十分ではなかった。

【0012】一方、R-Fe-B系焼結磁石はその耐食性を向上させるため表面にNiめっきされており、このNiめっきは苛酷な使用環境でも発錆がみられず、すぐれた耐食性を示していた。この焼結磁石へのNiめっき方法は電解めっき法あるいは無電解めっき法が用いられていた。

【0013】かかるR-Fe-B系焼結磁石のNiめっきをボンド磁石へ適用することが考えられるが、例えば代表的なワット浴では浴温が30℃以上でかつ浴pHが低いいため、本系ボンド磁石が溶解してめっきが不可能であり、薄肉リング状製品などは直ちに破壊されてしまい、たとえ角ブロック状の製品に辛うじてめっきできたとしても浴組成に塩化物を多量に含むために、直ちに内部から発錆して破壊される。

【0014】この発明は、従来、表面に直接Niめっきを形成することが不可能であったR-Fe-B系ボンド磁石の耐食性と圧壊強度が劣っていた現状に鑑み、特にリング状、薄板状、円板状のボンド磁石の耐食性の向上とともに、磁石自体の圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強

度を向上させたR-Fe-B系ボンド磁石の提供を目的としている。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】発明者らは、リング状、薄板状、円板状のいずれかの形状からなるR-Fe-B系ボンド磁石、特に強度の低い薄肉のボンド磁石の耐食性と機械的強度の向上を目的に表面処理について種々検討した結果、従来は溶損もしくは発錆により金属Niめっきが不可能であったボンド磁石に、特定のNiめっき浴を用いることにより、溶損、発錆させることなく金属Niめっき層が強固なシェルとなり、圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度が従来の樹脂被膜を設けたものに比較して数倍以上と著しく向上することを知見し、この発明を完成したものである。

【0016】詳述すると、発明者らは、R-Fe-B系焼結磁石ですぐれた耐食性を示すNiめっきを本系ボンド磁石に施すべく、Niめっき浴組成を検討した結果、めっき前に表面活性化処理し、新規な浴組成とNiめっき方法にて電気めっきすることにより、容易にかつ極めて高い被着強度でNiめっき層を形成でき、R-Fe-B系ボンド磁石の表面にNiめっきを強固に被着したことにより、実施例に示す如く、耐食性の向上は勿論のこと、圧壊強度、抗折力、耐衝撃性等の機械的強度が2倍以上、数倍も向上し、高耐食性、高強度ボンド磁石が得られることを知見したものである。

【0017】すなわち、この発明は、厚さが0.5~10mmのリング状、薄板状、円板状のいずれかからなる薄肉状R-Fe-B系樹脂成形型磁石の表面にNiめっき層を有し、圧壊強度が3kg/mm<sup>2</sup>以上である樹脂成形型磁石である。

【0018】なお、この発明のボンド磁石は、圧壊強度が3kg/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とするが、この圧壊強度は成形後の密度や形状などによって大きく変動するため、ここでは以下の測定方法による。

【0019】バインダーにエポキシ樹脂を2wt%添加し、プレス成形圧力5ton/cm<sup>2</sup>で成形し、150℃でキュアリングする製造方法で、リング状ボンド磁石では、未表面処理の場合、0.5~2kg/mm<sup>2</sup>、Niめっき処理の場合、実施例に示す如く、3~30kg/mm<sup>2</sup>、Niめっき厚みが5~30μmの場合、5~20kg/mm<sup>2</sup>である。リング状ボンド磁石の圧壊強度測定は、JIS K6911の内径100mm以下の積層管の曲げ試験方法による。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】この発明によるR-Fe-B系ボンド磁石は、所要組成、性状のR-Fe-B系磁性材粉を有機高分子を主体とするバインダーと、カップリング材等の助剤とを加熱混練し、所要形状に射出成形、あるいは圧延、圧縮成形して所要形状となし、これに表面活

性化処理し水洗したのち、後述する組成からなる特定のNiめっき浴を用い、陽極にエスランドニッケルを用いた電気Niめっきを施し、水洗、防錆封孔処理、洗浄する工程をへて、所要厚みのNiめっきを強固に被膜することにより得られる。

【0021】以下に、ボンド磁石の原料、製造方法、並びにNiめっき方法などを詳述する。

#### R-Fe-B系磁性材粉

この発明によるR-Fe-B系ボンド磁石に用いるR-Fe-B系磁性材粉は、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鋳造後に粉砕する溶解・粉砕法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解しジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉砕・焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法等の各種製法で得ることができる。

#### 【0022】溶解・粉砕法

原料を溶解して鋳造後に機械的粉砕する工程により製造でき、例えば出発原料として、電解鉄、Bを含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、希土類金属、あるいはさらに、電解Coを配合した原料粉を高周波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造し、水素吸蔵粉砕するか、スタンプミルアトライター等の通常の機械的な粉砕により粗粉砕し、次にボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕並びに種々の溶媒を用いる湿式粉砕により微粉砕するプロセス等が採用できる。

#### 【0023】直接還元拡散法

フェロボロン粉、フェロニッケル粉、コバルト粉、鉄粉、希土類酸化物粉等からなる少なくとも1種の金属粉及び/または酸化物粉からなる原料粉を所望する原料合金粉末の組成に応じて選定し、上記原料粉に、金属CaあるいはCaH<sub>2</sub>を上記希土類酸化物粉の還元に必要な化学量論的必要量の1.1~4.0倍(重量比)混合し、不活性ガス雰囲気中で900℃~1200℃に加熱し、得られた反応生成物を水中に投入して反応副生成物を除去することにより、粗粉砕が不要な10~200μmの平均粒度を有する粉末が得られる。さらに、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕を行い微粉砕するのもよい。

【0024】例えば、溶解・粉砕法、直接還元拡散法で得られる組成として、R(但しRはYを含む希土類元素の少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる)8原子%~30原子%、B2原子%~28原子%、Fe65原子%~84原子%(Feの一部をFeの50%以下のCo、Feの8.0%以下のNiのうち少なくとも1種で置換したものを含む)を主成分とし、主相が正方晶で、実質的に単結晶ないし数個の結晶粒から

なる平均粒度0.3~80 $\mu$ mの微粉末が好ましい。

【0025】また、保磁力を向上させるために、所要組成の3 $\mu$ m以下のR-Fe-B系微粉砕粉を、磁界中配向成形したのち解砕し、さらに800~1100℃で熱処理したのち解砕することにより、高保磁力を有したボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得ることができる。

#### 【0026】急冷合金法

所要のR-Fe-B系合金を溶解し、ジェットキャスターでメルトスピンさせて20 $\mu$ m厚み程度のリボン箔を得てこれを微粉砕したのち、焼鈍熱処理し0.5 $\mu$ m以下の微細結晶粒を有する粉末となす。好ましい組成は、R8~30原子%、Fe42~90原子%、B2~28原子%、Co15原子%以下である。また、上記のリボン箔から得た微細結晶粒を有する粉末をホットプレスして、異方性を付与したバルク磁石を得てこれを微粉砕し、ボンド磁石用磁性材粉とするのもよい。

#### 【0027】アトマイズ法

所要のR-Fe-B系合金を溶解し、細いノズルより溶湯を落下させ、高速の不活性ガスまたは液体でアトマイズして、これを篩分けまたは粉砕後乾燥または焼鈍熱処理してボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得る。

#### 【0028】メカニカルアロイング

所要の原料粉末を、ボールミルや乾式アトライターにより、不活性ガス中で粉砕することにより非晶質化し、その後焼鈍熱処理してボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得る。

【0029】さらに、得られるボンド磁石の高保磁力化、耐食性向上のために、上記製法で得られ配合したR-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末に、Cu3.5原子%以下、S2.5原子%以下、Ti4.5原子%以下、Si1.5原子%以下、V9.5原子%以下、Nb12.5原子%以下、Ta10.5原子%以下、Cr8.5原子%以下、Mo9.5原子%以下、W9.5原子%以下、Mn3.5原子%以下、Al9.5原子%以下、Sb2.5原子%以下、Ge7原子%以下、Sn3.5原子%以下、Zr5.5原子%以下、Hf5.5原子%以下、Ca8.5原子%以下、Mg8.5原子%以下、Sr7.0原子%以下、Ba7.0原子%以下、Be7.0原子%以下、のうち少なくとも1種を添加含有させることができる。

#### 【0030】ボンド磁石の好ましい実施態様

##### バインダー・成形方法

バインダーには公知の各種成形方法に応じて種々のものが採用でき、流動性が大きく加工の容易なもの、熱硬化性、熱可塑性等の諸機能を有した有機高分子化合物が利用でき、1~15wt%の割合で混練する。例えば、射出成形には、6PA、12PA、6PA、PPS、PBT、EVA等、押出成形、カレンダーロール、圧延成形には、PVC、NBR、CPE、NR、ハイバロン等、

圧縮成形には、エポキシ樹脂、DAP、フェノール樹脂等が利用できる。また、必要に応じて、はんだなどの公知の金属バインダーを用いることができる。

#### 【0031】助材

助材には成形を容易にする滑剤や樹脂と無機フィラーの結合剤、シラン系、チタン系等のカップリング剤などを用いることができる。

#### 【0032】形状

用途に応じて種々形状に成形されるが、例えば第2図(a)の如きリング状、同図(b)の如き薄板状、同図(c)の如き円板状が代表的なものであり、リング状のものとしては例えば、外径5~100mm、内径1~100mm、厚さ0.5~10mm、高さ1~100mmのものが成形できる。

【0033】主な用途には、情報機器のディスク位置センサ、スピンドルモーター、VTRカメラ用のシリンダモーター、キャプスタンモーター、腕時計の駆動用モーター、自動車のディストリビューター、ワイパーモーター、ミラーモーター、各種精密メーター、小型機器用のブラシレスモーター、ステップモーター、偏向ヨーク、音響機器等がある。

#### 【0034】Niめっき浴とめっき方法

R-Fe-B系ボンド磁石の表面にNiめっきを設けるには、洗浄→表面活性化処理→電気Niめっき→洗浄→封孔処理→洗浄の工程で行う。

#### 【0035】表面活性化処理

表面活性化処理は、当該Niめっき工程でめっき浴とともに最も重要であり、この活性化処理されないボンド磁石にはNiめっきが成膜され難い状態になり、たとえ成膜しても膜の密着度は著しく低い。水洗などの洗浄後、酸性フッ化アンモン0.5~2wt%、あるいはフッ酸、フッ素化合物0.05~5wt%、さらに界面活性剤を適量、例えばインヒビター剤0.01~0.1wt%を含む水溶液に、1~2分間浸漬して、表面活性化処理する。

#### 【0036】Niめっき浴

発明者らは、R-Fe-B系ボンド磁石が塩化物を含む水溶液によって腐食が進行するため、Niめっき浴液に塩素イオンを含まない浴が必要であり、また、水素イオンの影響を受けやすいため、浴pHを5.4~6.8の領域でNiめっき処理を行なう必要があることを知見し、下記の6成分を含むNiめっき浴を見出した。

【0037】硫酸ニッケル(以下組成記号A)、硫酸ナトリウム(以下組成記号B)、硫酸マグネシウム(以下組成記号C)、クエン酸アンモニウムまたはクエン酸ナトリウム(以下組成記号D)、硫酸コバルト(以下組成記号E)、ホウ酸(以下組成記号F)。

【0038】この発明のNiめっき浴は、R-Fe-B系ボンド磁石の組成に応じて、上記成分の組成比を適宜選定するが、A成分(硫酸ニッケル)を100g/l~

150g/lとして、B成分(硫酸ナトリウム)、C成分(硫酸マグネシウム)との間に、 $A=B+C$ という関係があり、 $B+C$ の比率を可変することによって、 $R-Fe-B$ 系ボンド磁石へのNiめっきに、後述する新規な機能を与えることができる。

【0039】 $A=B+C$ という関係において、B成分がC成分より少ない場合には、めっき膜質が微細化して軟質なピンホールのないNiめっき膜を設けることができ、また、C成分が増すことによって、めっきの生成速度が一定電流値では遅くなりめっき処理時間が長くなる。逆にB成分がC成分より多い場合には、めっき膜粒が粗大化しピンホールの発生確率が高くなるが、めっきの付き廻り性、すなわち密着性が向上する。従って、Ni膜厚を厚くしてピンホールを消すことができる。特に $A=B+C$ という関係において、B、Cの組成比は $B:C=3\sim7:7\sim3$ が好ましい。

【0040】D成分は、A成分の20～25%が最適な組成範囲であり、このD成分の $1/3\sim1/2$ 量のF成分が建浴時の添加量として適当である。E成分はA成分の1～5%量が密着性を向上させる効果を示すため好ましい。

【0041】pH調整はアンモニア水にて行いpH5.4～6.8範囲で使用し、常温状態の浴温が好ましい。例えば、めっき層に光沢を与えるためにサッカリンを添加するなど、磁石用途に応じて、めっき浴に公知の各種添加剤を適宜加えることができる。

#### 【0042】めっき方法

この発明において、Niめっきは上述しためっき浴を用い、陽極板にSあるいはさらにCo成分を含有するニッケルチップを使用して所要電流を流し、電気Niめっきするが、上記Niめっき浴のNi成分の溶け出しを安定させるためには、電極にSを含有するエスランドニッケルチップを使用することが望ましい。

【0043】従って、この発明によるNiめっき層には、電極からのS成分が0.02～0.5wt%含有され、あるいはさらにNiめっき浴成分及び/又はボンド磁石組成からのCo成分が0.05～5wt%含有されることを特徴とする。

【0044】SはNiめっき浴の陽極Ni成分の溶け出しを安定させるため、Niめっき層に0.02wt%以上含有される必要があるが、0.5wt%を越える含有は耐食性が低下するため好ましくない。

【0045】Coの含有はNiめっき層の下地との密着性の向上に有効であり、この効果を得るには0.05wt%以上必要であり、5wt%を越える含有はめっき膜質が脆化するとともに価格が上昇し好ましくない。

【0046】Feの含有はNiめっき層の下地との密着性の向上に有効であり、この効果を得るには0.05wt%以上必要であり、2wt%を越える含有はめっき膜質が脆化するため好ましくない。

【0047】また、Niめっき層には、上記S、Co、Feの他に、Cu、Ti、Si、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Al、Sb、Ge、Sn、Zr、Hf、Ca、Mg、Li、Na、Ca、Sr、Ba、Be、Zn、Au、Pt、Ag、P、B、O、N、C、Hなどが不純物として含有されてもよい。

【0048】めっき浴槽には、ボンド磁石形状に応じて種々浴槽を使用することができ、特にリング状ボンド磁石の場合、バレルめっき処理が望ましい。

10 【0049】また、リング状ボンド磁石の場合、内外周面に被着するNiめっき層厚みに大きな差が生じると、各周面の被膜による応力にてひび、割れを招来するため、Niめっき層を所要厚みに制御する必要があり、後述する回転めっき処理が望ましい。

【0050】回転めっき処理は、図3に示す如く、外周に電極1を所要間隔で配置したシャフト2をリング状ボンド磁石3内に挿通させて回転させるとともに、電極シュー4にて常にシャフト2の下側に回ってきた電極1が陽極となるように通電することにより、リング状ボンド磁石3内の陽極側の電極1が溶出して磁石内周面に積極的にNiめっきを設けることができる。

#### 【0051】封孔処理

Niめっき処理後に水洗し、有機系防錆剤処理や珪酸塩などの無機系防錆剤処理にて封孔処理する。例えば、実施例に示す如く、アミン系防錆液と界面活性剤を含む水溶液に2～3分間浸漬して、ピンホールを封着するとよい。この封孔処理後に水洗、超音波洗浄などの適宜洗浄方法を施して工程を完了する。

#### 【0052】好ましいNiめっき状態

30 ボンド磁石表面は粗面であるため、Niめっき厚みは2μm以上必要であり、望ましくは5μm以上である。また、Niめっき厚みが厚くなるほど耐食性や機械的強度は向上するが、あまり厚すぎると磁気回路でのギャップを大きくする必要があり好ましくなく、また価格を上昇させるため、100μm以下が好ましく、望ましくは30μm以下である。例えば、リング状ボンド磁石で肉厚1～2mmの場合、Niめっきを内周面に5～70μm厚み、外周面に10～100μm厚みとすることができる。

40 【0053】この発明は耐食性や機械的強度の向上のため、Niめっき層を設けたことを特徴とするが、さらに、耐食性を向上させたり、装飾性を向上させる目的で、Niめっき層の上に、光沢Ni、Au、Ag、Cu、Sn、Zn、Crなどのめっき層を、1層以上設けた多層めっき構成とすることができ、上記封孔処理を省略することもできる。

#### 【0054】

##### 【実施例】

##### 実施例1

50 Nd12原子%、Fe77原子%、B6原子%、Co5

原子%の組成となるように配合したR-Fe-B-Co系合金を溶解し、35m/秒の周速度でメルトスピニングさせて20 $\mu$ m厚み程度のリボン箔を得てこれを微粉碎しさらに焼鈍熱処理(600℃×1時間)し、0.5 $\mu$ m以下の微細結晶粒を有するボンド磁石用磁性材粉末を製造した。

【0055】得られた磁性材粉末に、バインダーとしてエポキシ樹脂、2wt%、助材としてシランカップリング剤、0.5wt%を混合、混練、乾燥し、圧縮成形方法にて、外径8×内径6×厚み4mm、外径12.5×内径10×厚み3.5mm、外径22×内径20×厚み5mmのリング状ボンド磁石を作成した。

【0056】次に、下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

【0057】表面活性化処理液は、酸性フッ化アンモン0.5wt%+インヒビター剤0.2V%水溶液であり、浸漬時間は1～2分であった。Niめっき浴組成は、硫酸ニッケル100g/l、硫酸ナトリウム50g/l、硫酸マグネシウム50g/l、クエン酸アンモニウム25g/l、硫酸コバルト2g/l、ホウ酸12g/l、浴温20℃、pH6.6であった。

【0058】めっき条件は、バレルめっき処理、極電流密度 1A/dm<sup>2</sup>、めっき時間が3.5時間であった。封孔処理はアミン系水溶液防錆液に2～3分間浸漬した。

\*【0059】この発明による成膜されたNiめっき層の成分分析を行った結果を、図4のアナライザーのグラフに示すようにS、Co、Feの含有が認められる。

【0060】得られたNiめっき付リング状ボンド磁石のうち、外径22×内径20×厚み5mm寸法のもの100個に下記耐食性試験を施し、Niめっき層の耐食性と密着性を調べた。なお、Niめっき層厚みは、内周面：15～25 $\mu$ m、外周面：40～50 $\mu$ mであった。試験結果を表1に示す。

【0061】従来例

下記の従来ワット浴を用いて、実施例1で得られた各寸法のリング状ボンド磁石を100個ずつNiめっきを行ったところ、従来ワット浴を用いたものは全数に形状くずれ、割れなどが発生して損壊し、めっき不能であった。

【0062】従来のワット浴は、硫酸ニッケル300g/l、塩化ニッケル60g/l、ホウ酸30g/lであり、めっき条件は、浴温50℃、浴pH4.8、バレルめっき時間が2時間、陰極電流密度が1A/dm<sup>2</sup>であった。

【0063】比較例1

比較のため、実施例1において、Niめっきを設ける以外は同様に製造し、表面に30±5 $\mu$ mのエポキシ樹脂を電着塗装にて成膜した従来のリング状ボンド磁石にも同一試験を行った。

【0064】

\* 【表1】

| 試験                                   | 評価(本発明)                               | 評価(従来)       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| (a)60℃×90%RM<br>放置試験                 | 500時間経過後変化なし                          | 500時間経過後変化なし |
| (b)80℃×90%RM<br>放置試験                 | 500時間経過後変化なし                          | 100時間経過で発錆   |
| (c)S.S.T.<br>(35℃、5%NaCl噴霧)試験        | 100時間経過後変化なし                          | 6時間でエッジ部に発錆  |
| (d)P.C.T.<br>(125℃×85%RH、<br>2atm)試験 | 36時間後若干発錆認められるが、粘着テープ剥離試験(基盤目試験)で剥離なし | 24時間経過で発錆    |

【0065】実施例2

実施例1において、得られたNiめっき付リング状ボンド磁石のうち、外径8×内径6×厚み4mm、外径12.5×内径10×厚み3.5mm寸法のもの各100個に、圧壊試験と落下試験を行った。

【0066】圧壊試験は図2(a)に示す如く、平坦面に載置したリング状ボンド磁石の上端面に均等に荷重を掛け破損する試験(JIS K6911)を行い、その結果をkg/mm<sup>2</sup>(100個の平均値)で示す。落下試験は1m高さから磁石を落下させて損傷状態で評価し※

40※た。

【0067】比較例2

比較のため、Niめっきを設ける以外は実施例2と同様に製造し、表面処理をしないもの、並びに表面に30±5 $\mu$ mのエポキシ樹脂を電着塗装にて成膜した従来のリング状ボンド磁石にも同一の圧壊試験と落下試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

11

12

| 表面層               | 外径8×内径6×厚み4mm          |              | 外径12.5×内径10×厚み3.5mm    |              |
|-------------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
|                   | 圧壊試験                   | 落下試験         | 圧壊試験                   | 落下試験         |
| 表面処理なし            | 2.7kg/mm <sup>2</sup>  | 全数損壊         | 1.5kg/mm <sup>2</sup>  | 全数損壊         |
| エポキシ樹脂            | 3.5kg/mm <sup>2</sup>  | 全数損壊         | 2.5kg/mm <sup>2</sup>  | 全数損壊         |
| Niめっき<br>外側20±3μm | 8.8kg/mm <sup>2</sup>  | 全数欠け割れ<br>なし | 7.7kg/mm <sup>2</sup>  | 全数欠け割れ<br>なし |
| Niめっき<br>外側40±3μm | 13.3kg/mm <sup>2</sup> | 全数欠け割れ<br>なし | 11.3kg/mm <sup>2</sup> | 全数欠け割れ<br>なし |

## 【0069】実施例3

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd及びDyを使用し、これらをAr雰囲気中で高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、14Nd-1.5Dy-7.5B-77Fe(at%)なる組成で正方晶を主相とするデンドライド組織の鑄塊を得た。

【0070】その後、水素吸蔵粉砕法により35メッシュ以下に粗粉砕し、次にボールミルにより微粉砕し、平均粒度2.7μmの微粉末を得た。この微粉末を金型に装入し、10kOeの磁界中で配向しながら1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、その後で水素吸蔵粉砕法で解砕し粒度100μm～500μmにした。

【0071】得られた粉末を、10 Torr、Ar気流中、1060℃、1時間の条件で加熱し、その後Ar中で600℃、1時間の時効処理を施し、水素吸蔵粉砕法で粉末を劣化させることなく再度粒度100μm～500μmの集合粉末に解砕した。

【0072】その後、集合粉末を金型に装入し10kOeの磁界中で配向し、2.0t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、その後静水圧プレスにて、80×10×4mm寸法の図2(b)に示す如き薄板場の成型体を作製した。該成型体をジメタアグリエートエステルを主成分とする合成樹脂を含浸させ、100℃、1時間の加熱硬化して板状ボンド磁石を得た。

【0073】次に、下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

【0074】表面活性化処理液は、酸性フッ化アンモン0.5wt%+インヒビター剤0.2%水溶液であり、1～2分間浸漬した。Niめっき浴組成は、硫酸ニッケル120g/l、硫酸ナトリウム55g/l、硫酸マグネシウム65g/l、クエン酸アンモニウム30g/l、硫酸コバルト2g/l、ホウ酸15g/l、浴温20℃、pH6.6であった。

【0075】めっき条件は、バレルめっき処理、極電流\*50

\*密度 1A/dm<sup>2</sup>、めっき時間、3.5時間であった。封孔処理は、アミン系水溶液防錆液に2～3分間浸漬した。

【0076】得られたNiめっき付板状ボンド磁石の磁気特性を測定したところ、(BH)<sub>max</sub>=19.2MGOe、iHc=13.8kOe、Br=8.9kGであった。また、JIS K6911に準拠した薄板の曲げ試験を行ったところ、Niめっき製品のととき、3～7kg/mm<sup>2</sup>の結果を得た。

## 【0077】比較例3

実施例3において、比較のため、Niめっきを設ける以外は同様に製造し、表面に40±5μmのエポキシ樹脂を成膜して磁気特性を測定したところ、5%程度の低下がみられた。また、JIS K6911に準拠した薄板の曲げ試験を行ったところ、表面処理なしのととき、0.5～2kg/mm<sup>2</sup>、上記樹脂塗装製品のととき、1～2.3kg/mm<sup>2</sup>の結果を得た。

## 【0078】実施例4

実施例1で得られた外径22×内径20×厚み5mmのリング状ボンド磁石に、実施例1と同様の工程でNiめっきを行い、めっき時間を0.5～6時間と変化させた場合のNiめっき時間と膜厚、圧壊強度との関係を測定し、その結果を図1に示す。図1に示すNiめっき膜厚は、○印はリング状ボンド磁石の外周面、△印はリング状ボンド磁石の内周面を示す。

## 【0079】実施例5

平均粒度1.5μmのNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、平均粒度15.8μmを有しB56.4%のフェロボロン粉末、平均粒度9.8μmの鉄粉、平均粒度11.2μmのコバルト粉、平均粒度10 meshの金属Ca粒を還元要する化学論必要量の2.7倍量の粉体をV型混合器を使用しArガス雰囲気中で混合した。ついで、上記の混合粉末をArガス流気雰囲気中で昇温し、還元拡散反応を促進させたのち、室温まで炉冷した。

【0080】得られた還元反応生成物を水に投入し、反応副生成物のCaOをH<sub>2</sub>Oと反応させてCa(OH)<sub>2</sub>となし、水酸化カルシウム懸濁液にリーチングした。得



られたスラリー状合金粉末をメタノールで数回洗浄し、さらに真空乾燥して、 $19\text{Nd}-3\text{Pr}-5\text{Dy}-1\text{B}-15\text{Co}-57\text{Fe}$  (wt%) なる組成のボンド磁石用合金粉末を得た。

【0081】得られた磁性材粉末に、バインダーとしてナイロン12、10wt%、助材としてシランカップリング剤、1wt%を混合、混練し、射出成形方法にて、外径22×内径20×厚み5mmのリング状ボンド磁石を作成した。

【0082】次に、下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

【0083】表面活性化処理液は、酸性フッ化アンモン0.5wt%+インヒビター剤0.2V%水溶液であり、1~2分間浸漬した。Niめっき浴組成は、硫酸ニッケル130g/l、硫酸ナトリウム45g/l、硫酸マグネシウム85g/l、クエン酸アンモニウム30g/l、硫酸コバルト3.8g/l、ホウ酸15g/l、浴温20℃、pH6.4であった。

【0084】めっき条件は、バレルめっき処理、極電流密度  $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、めっき時間、1.5時間、3.5時間であった。封孔処理は、アミン系水溶液防錆液に2~3分間浸漬した。

【0085】得られたNiめっき付リング状ボンド磁石のNiめっき時間(1.5時間、3.5時間)と、膜

厚、圧壊強度との関係を測定し、その結果を実施例4の結果とともに、□印にて図1に示す。

【0086】

【発明の効果】この発明は、めっき前に表面活性化処理し、新規な浴組成とNiめっき方法にて電気めっきすることにより、容易にかつ極めて高い被着強度でNiめっき層を形成でき、 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系ボンド磁石の表面にNiめっきを強固に被着したことにより、実施例に示す如く、耐食性の向上は勿論のこと、圧壊強度、抗折力、耐衝撃性等の機械的強度が2倍以上、十数倍も向上し、高耐食性、高強度ボンド磁石が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Niめっき時間とBr、膜厚、圧壊強度との関係を示すグラフである。

【図2】(a)、(b)、(c)はこの発明によるボンド磁石の一例を示す斜視説明図である。

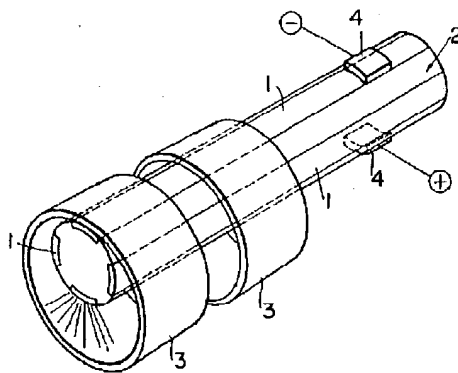
【図3】この発明におけるめっき方法を示すボンド磁石の斜視説明図である。

【図4】この発明によるボンド磁石のNiめっき層の成分分析を行った結果を示すアナライザーのグラフである。

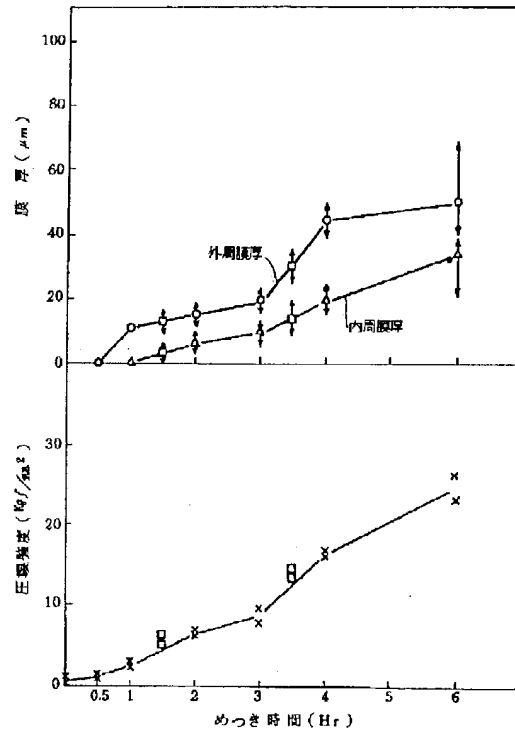
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 シャフト
- 3 リング状ボンド磁石
- 4 電極シュー

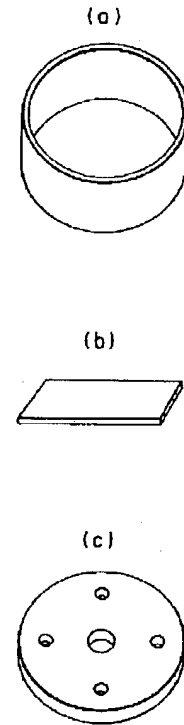
【図3】



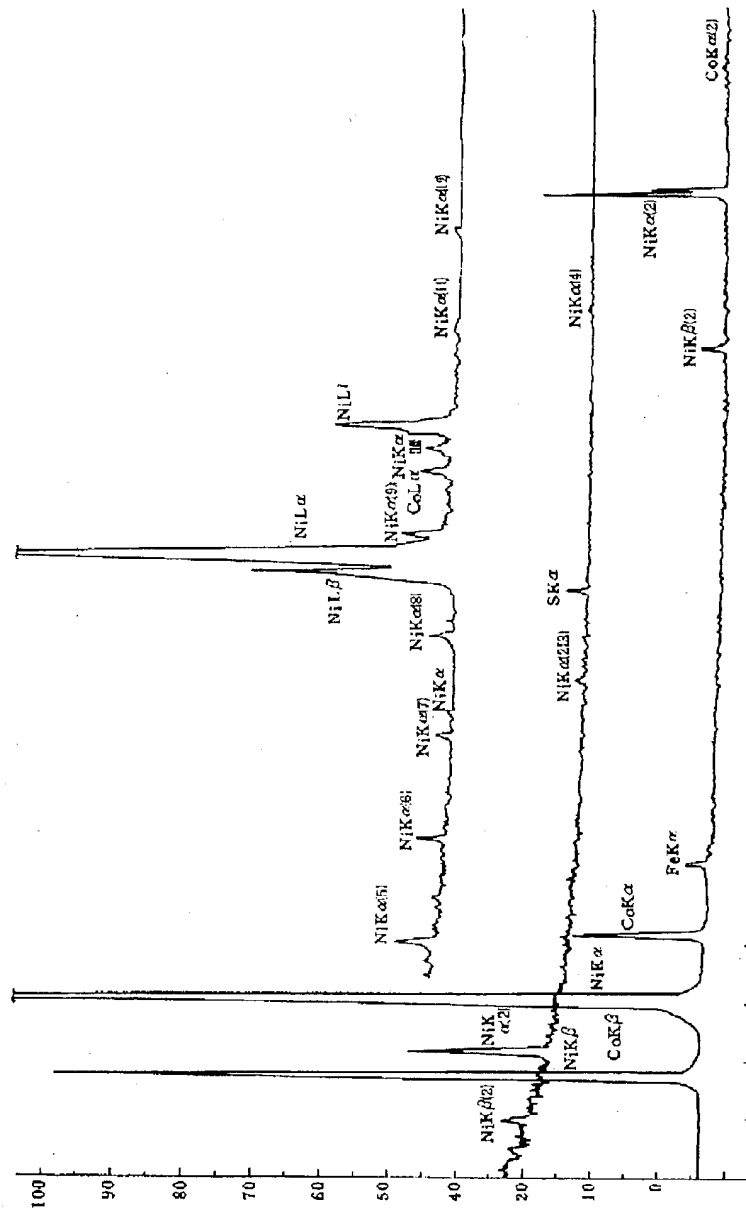
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西沢 杲  
東京都新宿区市谷本村町2番11号 日本表  
面化学株式会社内